

法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

NiAl₃粒子の酸化を利用した Ni 化合物分散 Al₂O₃ 基コンポジットの作製

著者	山口 隆史
出版者	法政大学大学院理工学・工学研究科
雑誌名	法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編
巻	58
発行年	2017-03-31
URL	http://hdl.handle.net/10114/13510

NiAl₃ 粒子の酸化を利用した Ni 化合物分散 Al₂O₃ 基コンポジットの作製

Fabrication of Al₂O₃-based composite dispersed with Ni compound
using oxidation-sintering of NiAl₃ particles

山口 隆史

Takafumi YAMAGUCHI

指導教員 明石孝也

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

NiAl₃ was prepared by firing mixture of Ni and Al in the molar ratio of 1 to 3.35 under Ar-5%H₂ gas, and wet planetary ball milling. For the wet-milled particles, yttria-stabilized zirconia was added as a sintering agent. The NiAl₃ particles thus obtained were pressed into disk-shaped compacts and fired at 1000°C for 3 h and 24 h in air to proceed oxidation and sintering. Dense microstructure was observed in the sintered composite obtained by firing the wet-milled NiAl₃ at 1000°C for 24 h. The electrical resistivity of the composite without YSZ addition decreased with sintering time, while that of the composite with YSZ was increased with sintering time.

Key Words : Solid Oxide Fuel Cell, Gas Seal, Oxidation-Sintering, NiAl₃, NiAl₂O₄, YSZ

1. 諸言

平板型の固体酸化物燃料電池 (SOFC) には、空気や燃料の漏れを防ぐために、耐熱合金とイットリア安定化ジルコニア (YSZ) の間にガスシールが必要である。現在、このガスシールの材料には主にガラスセラミックスが用いられている。しかし、長時間高温で使用すると、Si が燃料極に輸送され、燃料極の特性が低下してしまう。そこで当研究室では、Si を含まないガスシールの実用化を目指して、粉体プロセスのみを用いて Al 融液を酸化させ、Al₂O₃ 中間層を形成させる接合技術の開発を進めている。

本研究では、ガスシールへの適用を想定して、簡易な粉体プロセスによる緻密な Al₂O₃ 基コンポジットの作製を目的とする。なお、緻密体を得るために、NiAl₃ の液相生成、および酸化による体積膨張を利用する。本実験では、Fig. 1 で示すように、NiAl₃ からなる成型体を空气中で焼成し、液相焼結、液相、固相の酸化により試料を緻密化する操作を酸化焼結と称した。

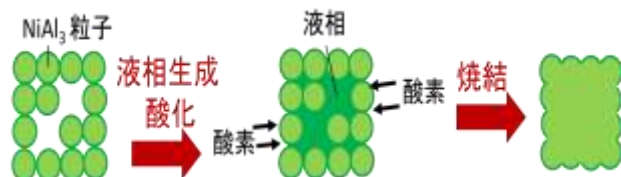


Fig.1 酸化焼結による緻密化のイメージ図

2. 実験方法

Ni:Al=1:3.35 (mol 比) となるように混合した試

料を Ar-5%H₂ 雰囲気下、1200°C、3 h の条件下で溶融した。得られた試料を乳鉢で粉碎し、一軸加圧によりプレート状に成型した。成型後の試料を Ar-5%H₂ 下、750°C、3 h の条件で、更に 2 回焼成することにより NiAl₃ を得た。このように作製した NiAl₃ を蒸留水 10 ml とともに遊星ボールミル容器に投入し、200 rpm、8 h の条件で湿式粉碎した。このとき試料中に、焼結助剤として YSZ を、NiAl₃:YSZ=10:0, 10:1, 10:2 (mol 比) となるようにそれぞれ添加した。粉碎後の NiAl₃ を 400°C、1 h、Ar-5%H₂ 下で乾燥、脱水をした後、一軸加圧、CIP (冷間等方加圧) による加圧成型を行った。これらの試料を、空气中、1000°C の条件で酸化焼結させた。焼結時間はそれぞれ 3 h、24 h とした。

3. 実験結果

Fig. 2 に、酸化焼結後試料の X 線回折 (XRD) を示す。これらの試料から NiAl₃ のピークは観察されなかった。また、YSZ 添加量に依らず、焼結時間増加により NiAl₂O₄ のピークが大きくなり、Al₂O₃、NiO、Ni のピークは小さくなった。この結果より、NiAl₃ は酸化によりまず Al₂O₃、NiO を生じ、これら二つの物質が反応し NiAl₂O₄ が生成したと考えられる。

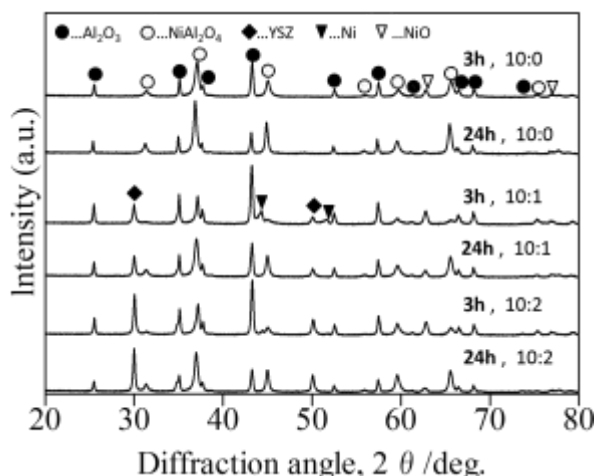


Fig. 2 酸化焼結後試料の XRD 図.

Fig. 3 に酸化焼結後の試料断面の SEM 像, Table 1 にアルキメデス法により求めた各試料の気孔率を示す。Fig. 3 からは、すべての試料において、3 h 焼結時にコンポジット内に存在していた気孔が、24 h 焼結時には少なくなっていることが観察できる。これは、すべての試料において焼結時間を延ばすことにより気孔率が減少しているという Table 1 の結果と一致する。一方、Fig. 3 からは、YSZ 添加量と生じた気孔の量の相関性は不明であった。Table 1 からは、YSZ の添加量が増えるに連れてコンポジットの気孔が減り、特に 24 h 焼結試料においてその傾向が顕著であることが示唆された。

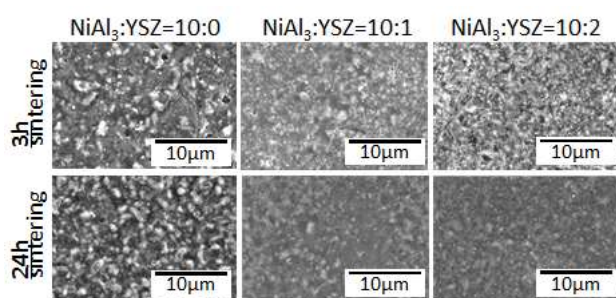


Fig. 3 酸化焼結後の試料断面の SEM 像..

Table 1 酸化焼結後試料の気孔率 (%)

	NiAl ₃ :YSZ =10:0	NiAl ₃ :YSZ =10:1	NiAl ₃ :YSZ =10:2
3h sintering	55.3	52.9	42.6
24h sintering	52.3	41.5	27.1

Table 1 の結果では、最も緻密性の高い試料は、気孔率 27.1% の NiAl₃:YSZ=10:2, 24 h 焼結試料であった。

これらのコンポジットをガスシールに応用するためには、気孔率をさらに低くすることが望まれる。

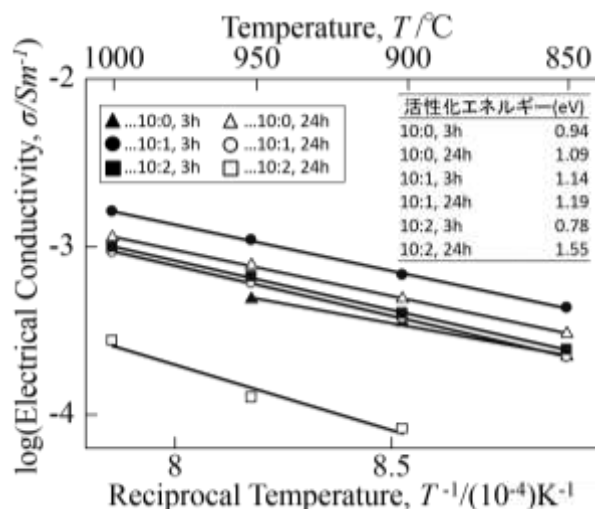


Fig. 4 酸化焼結後試料のアレニウスプロット.

交流二端子法によるインピーダンス測定の結果から導出したアレニウスプロットを Fig. 4 に示す。YSZ を加えた試料は、焼結時間を延ばすと電気抵抗率の値が上昇した。すべての試料において、電気伝導率の値はガスシールに求められる基準 $10^4 \Omega \text{ cm}$ 以上 [2] (10^{-2} Sm^{-1} 以下) を満たしていた。また、活性化エネルギーの値は焼結時間を延ばす増加し、Ni:Al=10:2, 24h 焼結後試料において最大となった。

4. 結言

NiAl₃ を空气中、1000℃で高温保持することにより、主成分を Al₂O₃ と NiAl₂O₄ とするコンポジットが得られた。これらのコンポジットは、焼結時間を延ばすことにより気孔率が減少することが示された。これらのコンポジットをガスシールに応用するには、気孔率をさらに小さくすることが望まれる。YSZ を添加していない試料では、焼結時間の増加により電気抵抗率が下がったのに対し、YSZ を添加した試料は、焼結時間を延ばすと電気抵抗率が大きくなった。また、すべての試料がガスシールに応用可能な電気伝導率の基準を満たしていた。

参考文献

- [1] T. Akashi et al.: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 117, 983-986 (2008)
- [2] S. Ghosh et al.: *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, 67, 161-182(2008)